

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-62301

(P2001-62301A)

(43) 公開日 平成13年3月13日 (2001.3.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 0 1 J 27/19		B 0 1 J 27/19	M 4 G 0 6 9
29/16		29/16	M 4 H 0 2 9
C 1 0 G 45/06		C 1 0 G 45/06	
45/08		45/08	Z
45/10		45/10	Z
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-244431

(22) 出願日 平成11年8月31日 (1999.8.31)

(71) 出願人 000130189

株式会社コスモ総合研究所

東京都港区芝浦四丁目9番25号

(71) 出願人 000105567

コスモ石油株式会社

東京都港区芝浦1丁目1番1号

(72) 発明者 水口 博史

埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ

スモ総合研究所研究開発センター内

(74) 代理人 100095485

弁理士 久保田 千賀志 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 深度脱硫軽油の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 軽油留分を原料油として、硫黄分が50ppm以下の深度脱硫軽油を製造する方法を提供する。

【解決手段】 異性化触媒と脱硫触媒を用いて軽油留分を処理する。前段に異性化触媒、後段に脱硫触媒を用い、軽油留分を2段処理してもよいし、前段に脱硫触媒、中段に異性化触媒、後段に脱硫触媒を用い、軽油留分を3段処理してもよい。脱硫触媒が、アルミナ又はアルミナを主成分とする複合酸化物に、ニッケル、コバルトの少なくとも一方と、モリブデンと、リンとを担持したものであり、異性化触媒が、■ゼオライトとアルミナの複合酸化物、■該複合酸化物にコバルト、ニッケルの少なくとも一方を担持した触媒、■該触媒に周期律表6族金属の少なくとも一種を触媒基準、酸化物換算で0.1~30質量%担持した触媒から選ばれる少なくとも1つである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 異性化触媒と脱硫触媒を体積比 1 : 9 ~ 6 : 4 で用い、温度 300 ~ 420℃、液空間速度 0.2 ~ 5.0 hr<sup>-1</sup>、水素圧力 2 ~ 10 MPa、水素／油比 10 ~ 5000 L/L の条件で、軽油留分を処理することを特徴とする深度脱硫軽油の製造方法。

【請求項 2】 前段に異性化触媒、後段に脱硫触媒を用い、軽油留分を 2 段処理することを特徴とする請求項 1 記載の深度脱硫軽油の製造方法。

【請求項 3】 前段に脱硫触媒、中段に異性化触媒、後段に脱硫触媒を用い、前段と後段の脱硫触媒の体積比を 5 : 5 ~ 8 : 2 として、軽油留分を 3 段処理することを特徴とする請求項 1 記載の深度脱硫軽油の製造方法。

【請求項 4】 異性化触媒での処理を、脱硫触媒での処理より、20 ~ 30℃高温で行うことを特徴とする請求項 2 又は 3 記載の深度脱硫軽油の製造方法。

【請求項 5】 脱硫触媒が、アルミナ又は、アルミナ 90 ~ 99.5 質量%とゼオライト、ボリア、シリカ、ジルコニア、チタニアの少なくとも 1 種 0.5 ~ 10 質量%とからなる複合酸化物に、触媒基準、酸化物換算で、20 ニッケル、コバルトの少なくとも一方 2 ~ 8 質量%と、モリブデン 15 ~ 25 質量%と、リン 0.5 ~ 5 質量%とを担持したものであって、窒素吸着法による比表面積 170 ~ 300 m<sup>2</sup>/g、細孔容積 0.5 ~ 0.7 mL、水銀圧入法による平均細孔直径 70 ~ 120 Å、平均細孔直径 ± 15 Å の範囲の細孔容積が全細孔容積の 70% 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れかに記載の深度脱硫軽油の製造方法。

【請求項 6】 異性化触媒が、

■ゼオライトとアルミナの質量比が 5 : 95 ~ 30 : 70 の複合酸化物、

■この複合酸化物にコバルト、ニッケルの少なくとも一方を触媒基準、酸化物換算で 0.05 ~ 1.0 質量%担持した触媒

■この■の触媒に更に周期律表 6 族金属の少なくとも一種を触媒基準、酸化物換算で 0.1 ~ 3.0 質量%担持した触媒

から選ばれる少なくとも 1 つであることを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れかに記載の深度脱硫軽油の製造方法。

【請求項 7】 ■の触媒及び■の触媒がそれぞれ、リンを触媒基準、酸化物換算で 0.01 ~ 1.0 質量%担持していることを特徴とする請求項 6 記載の深度脱硫軽油の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、軽油留分を原料油として、硫黄分が 50 ppm 以下の深度脱硫軽油を製造する方法に関する。

## 【0002】

【技術背景】近年、大気環境改善のために、軽油の品質

規制値が世界的に厳しくなる傾向にあり、既に、北欧諸国の一部では、軽油の品質規制を硫黄分 50 ppm 以下、芳香族分 5% 以下とする強化が始まっており、このような規制強化は、今後、更に厳しくなるものと予想される。我が国においても、近い将来、軽油について、硫黄分の規制強化が見込まれている。

【0003】軽油中の硫黄分は、排ガス対策として期待されている酸化触媒、窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) 還元触媒、ディーゼル排気微粒子除去フィルタ等の後処理装置の耐久性に悪影響を及ぼす懸念があるため、規制強化の第一対象とされている。

【0004】以上のような理由から、軽油については、更なる低硫黄化への要請があり、従来の深度脱硫技術のより一層の改善が求められている。軽油の深度脱硫技術では、4, 6-ジメチルジベンゾチオフェン (4, 6-DMDBT) のような難脱硫性硫黄化合物をいかに効率よく除去するかが課題となっている。これらの物質が脱硫され難いのは、アルキル置換基の位置が硫黄原子の近傍にあるため、触媒の活性点と接触する際に、該アルキル置換基による立体障害が起こるためと考えられている。従って、硫黄分 50 ppm 以下の深度脱硫領域で効率的に脱硫反応を行わせるには、脱硫活性点への立体障害を有するこれらの物質を、立体障害の無い物質に変えて、該物質を脱硫処理する方法が、効率的と考えられる。

【0005】上記の立体障害の無い物質への変換方法として、従来、アルキル置換基を異性化して立体障害を緩和する技術の検討もなされており、異性化触媒も種々開発されてはいるが、前述の規制強化に対応した技術には至っておらず、異性化と脱硫とを組み合わせた実用的な技術の開発が急務とされている。

## 【0006】

【発明の目的】本発明は、以上の諸点を考慮し、脱硫触媒と異性化触媒とを組み合わせ、軽油留分を硫黄分 50 ppm 以下まで深度脱硫する実用化方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【発明の概要】本発明者らは、上記目的を達成するために検討を重ねた結果、脱硫能の高い触媒と、異性化能の高い触媒とを、特定の態様で組合せ、特定の反応条件で軽油留分を処理することにより、4, 6-DMDBT を効率良く除去し、深度脱硫能力を予想以上に向上できるとの知見を得た。

【0008】本発明は、この知見に基づくもので、異性化触媒と脱硫触媒を体積比 1 : 9 ~ 6 : 4 で用い、温度 300 ~ 420℃、液空間速度 (LHSV と記すこともある。通油量 [mL/h] / 全触媒量 [mL]) (なお、本明細書において、L はリットルを、mL はミリリットルを表す) 0.2 ~ 5.0 hr<sup>-1</sup>、水素圧力 2 ~ 10 MPa、水素／油比 10 ~ 5000 L/L の条件

で、軽油留分を処理することを特徴とする。このとき、

〔1〕前段に異性化触媒、後段に脱硫触媒を用い、軽油留分を2段処理してもよいし、〔2〕脱硫触媒を前段と後段とに分けて用い、この間の段（中段）に異性化触媒を用い、前段と後段の脱硫触媒の体積比を5：5～8：2として、軽油留分を3段処理してもよく、〔3〕これら〔1〕と〔2〕の処理方法において、異性化触媒での処理を、脱硫触媒での処理より、20～30℃高温で行うことが好ましい。

【0009】本発明では、異性化触媒と脱硫触媒とは、

（1）混合して、あるいは（2）前・後の2段階に分けて、更には（3）脱硫触媒を2段階に分け、この間に異性化触媒の段を設ける等して使用することができる。異性化触媒と脱硫触媒との使用比率は、体積比で、異性化触媒：脱硫触媒＝1：9～6：4であり、好ましくは2：8～4：6である。異性化触媒が少なすぎると、異性化能力が不足して、脱硫能力が向上せず、多すぎると、異性化能力は向上するが、脱硫能力が低下する。

【0010】異性化触媒と脱硫触媒を、前・後の2段に分ける場合の使用比率は、上記と同様とすればよい。すなわち、前段の異性化触媒：後段の脱硫触媒＝1：9～6：4、好ましくは2：8～4：6とする。

【0011】また、脱硫触媒を、前・後の2段に分けて用い、これら両脱硫触媒の間の段に異性化触媒を用いる場合は、前・後の2段の脱硫触媒の合計と、中段の異性化触媒の使用比率は、上記の通り、体積比で、異性化触媒：脱硫触媒＝1：9～6：4、好ましくは2：8～

4：6であり、前・後の脱硫触媒の比率は、体積比で、前段：後段＝5：5～8：2とする。これは、前段（1段目）の脱硫触媒による処理で除去できなかった難脱硫性化合物を、中段（2段目）の異性化触媒による処理で異性化して除去し易い硫黄化合物に変え、後段（3段目）の脱硫触媒による処理で除去するため、1段目の脱硫触媒の使用量を多くしてできるだけ多量の硫黄化合物を予め除去しておくことが、2段目の異性化反応を効率良く進行させる上で好ましいことによる。

【0012】なお、異性化触媒と脱硫触媒とを混合して使用する場合、難脱硫性硫黄化合物の異性化反応と同時にあるいは直後に脱硫反応が生じ、深度脱硫領域での脱硫が可能となる。

【0013】これら両触媒を前・後の2段階に分けて用いる場合は、前段で主として異性化反応を生じさせ、後段で主として脱硫反応を生じさせるものであるが、用いる異性化触媒によっては、異性化反応と同時にあるいは直後に脱硫反応をも生じさせることができる。

【0014】脱硫触媒を1段目と3段目に用い、2段目に異性化触媒を用いる場合には、1段目で大部分の硫黄化合物を除去し、2段目で難脱硫性化合物を異性化し、3段目でこの異性化した硫黄化合物を除去するものであり、上記の異性化触媒と脱硫触媒とを2段階に分けて用

いる場合に比して、脱硫効率をより向上させることができる。このとき、2段目に用いる異性化触媒によっては、異性化と同時にあるいは直後に脱硫をも進行させることができるため、より一層高い脱硫効率を得ることができる。

【0015】また、上記のように、異性化触媒と脱硫触媒とを混合して使用する場合、2段階に分けて使用する場合、3段階に分けて使用する場合のいずれにおいても、それぞれの触媒層を単層としてもよいし、複数層とすることもできる。

【0016】上記いずれの触媒の使用態様においても、反応条件は、温度が300～420℃、好ましくは320～400℃、液空間速度が0.2～5.0 hr<sup>-1</sup>、好ましくは0.5～3.0 hr<sup>-1</sup>、水素圧力が2～10 MPa、好ましくは3～8 MPa、水素／油比が50～1000 L／L、好ましくは100～800 L／L、より好ましくは100～500 L／Lとする。異性化触媒と脱硫触媒とを分けて用いる場合は、上記温度範囲において、異性化触媒層を脱硫触媒層より20～30℃高く設定する。例えば、脱硫触媒層を300℃とする場合は、異性化触媒層を320～330℃とし、また脱硫触媒層を390℃とする場合は、異性化触媒層を410～420℃とすることが好ましい。異性化反応は高温で有利に進行するが、脱硫反応は、余り高温であると、生成油の色相が悪化したり、触媒劣化を加速する等の悪影響を及ぼすおそれがある。

【0017】なお、触媒層を複数層とする場合の上記の反応温度は、次式により求められる平均温度（WABT）を意味する。

【0018】

【数1】 $WABT = (\text{触媒層1の温度} \times \text{触媒層1の質量} + \text{触媒層2の温度} \times \text{触媒層2の質量} + \dots) / \text{全触媒層の質量}$

【0019】1つの反応塔に触媒層を2つ以上設ける場合、少なくとも異性化触媒層と脱硫触媒層との間にクエンチ用の水素を導入し、各反応による発熱を抑制することが望ましい。クエンチ用水素の導入量は、水素／油比で20～200 L／Lとすることが適している。

【0020】本発明において、脱硫触媒としては、アルミナ又は、アルミナ90～99.5質量%とゼオライト、ボリア、シリカ、ジルコニア、チタニアの少なくとも1種を0.5～10質量%とからなる複合酸化物に、触媒基準、酸化物換算で、ニッケル、コバルトの少なくとも一方2～8質量%と、モリブデン15～25質量%と、リン0.5～5質量%とを担持したものであって、窒素吸着法による比表面積170～300 m<sup>2</sup>／g、細孔容積0.5～0.7 mL、水銀圧入法による平均細孔直径70～120 Å、平均細孔直径±15 Åの範囲の細孔容積が全細孔容積の70%以上のものを使用することが好ましい。

【0021】また、上記の脱硫触媒と共に使用する異性化触媒としては、

■ゼオライトとアルミナの質量比が5:95~30:70の複合酸化物、

■この複合酸化物に、コバルト、ニッケルの少なくとも一方を、触媒基準、酸化物換算で、0.05~10質量%担持した触媒

■この■の触媒に、更に周期律表6族金属の少なくとも一種を、触媒基準、酸化物換算で、0.1~30質量%担持した触媒から選ばれる少なくとも1つを使用すること  
10 が好ましく、

■上記■の触媒と■の触媒は、更にリンを、触媒基準、酸化物換算で、0.01~10質量%担持していることが好ましい。

【0022】これらの異性化触媒におけるゼオライトとしては、フォージサイトX型ゼオライト、フォージサイトY型ゼオライト、βゼオライト、モルデナイト型ゼオライト、ZSM系ゼオライト(ZSM-4, 5, 8, 11, 12, 20, 21, 23, 34, 35, 38, 46等がある)、MCM-22、MCM-41、MCM-48、SSZ-33、UTD-1、CIT-5、VPI-5、TS-1、TS-2等が使用でき、特にY型ゼオライト、安定化Y型ゼオライト、βゼオライトが好ましい。また、プロトン型のゼオライトが好ましい。ゼオライトの粒子径は、平均粒子径が2~6μm、粒子径6μm以下のものがゼオライト全粒子に対して占める割合が70%以上であることが好ましい。

【0023】以上の本発明の方法における原料油としての軽油留分は、沸点範囲150~450℃、硫黄分0.1~3質量%、芳香族化合物分5~90容量%の範囲のも  
30 のものであり、具体的には、原油を常圧あるいは減圧蒸留して得られる直留軽油の他、水素化処理軽油、脱硫処理軽油、接触分解軽油、熱分解軽油、あるいはこれらと他の炭化水素油を混合したもので、上記範囲の性状を有するものである。沸点が450℃より高い原料油では、4,6-DMDBT等の難脱硫性硫黄化合物の量が著しく増加し、異性化触媒で処理する際の温度を高くしなければならず、生成油の色相が悪化する。逆に、沸点が150℃未満の原料油では、生成油のセタン価が著しく低下する。

【0024】本発明の方法を、商業規模で行うには、上記した脱硫触媒、異性化触媒の固定床、移動床、あるいは流動床式の触媒層を反応塔内に形成し、この反応塔内に上記の原料油を導入し、上記の条件で処理を行えばよい。最も一般的には、固定床式触媒層を反応塔内に形成し、原料油を反応器の上部に導入し、固定床を上から下に通過させ、反応塔の下部から生成物を流出させるもの  
40 か、反対に原料油を反応塔の下部に導入し、固定床を下から上に通過させ、反応塔の上部から生成物を流出させるものである。

【0025】また、本発明の方法は、上記の脱硫、異性化の両触媒を上記した使用態様で単独の反応塔に充填して行ってもよいし、幾つかの反応塔に上記した使用態様で充填して行ってもよい。後者の場合、例えば、2つの反応塔を直列に繋ぎ、前段の反応塔に異性化触媒層を形成し、後段の反応塔に脱硫触媒層を形成して行ったり、あるいは異性化触媒層及び脱硫触媒層を形成する反応塔を夫々複数塔とし、これらを直列に繋いで行うこともできる。更に、後者の場合、3つの反応塔を直列に繋ぎ、1段目の反応塔に脱硫触媒層を形成し、2段目の反応塔に異性化触媒層を形成し、3段目の反応塔に脱硫触媒層を形成して行ったり、あるいは1~3段目の反応塔を夫々複数塔とし、これらを直列に繋いで行うこともできる。

#### 【0026】

##### 【実施例】〔触媒の調製例〕

##### 例1 (脱硫触媒)

ナス型フラスコ中に、細孔容積0.70mL/g、表面積334m<sup>2</sup>/g、平均細孔直径69Åのアルミナ(γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、直径1/16インチの柱状成型物)50gを投入し、そこへイオン交換水38.5gに炭酸コバルト3.09gとモリブドリン酸15.12gとオルトリン酸1.95gを溶解させた溶液をピペットで添加し、約25℃で1時間浸漬後、窒素気流中で風乾し、マッフル炉中120℃で約1時間乾燥させ、次いで500℃で4時間焼成し、表1に示す性状の触媒Aを得た。

##### 【0027】例2 (脱硫触媒)

ナス型フラスコ中に、触媒Aの調製で用いたものと同じアルミナ50gを投入し、そこへイオン交換水34.8gに酢酸ニッケル6.49gとモリブドリン酸15.12gとオルトリン酸1.95gを溶解させた溶液を添加し、触媒Aの調製と同様の条件で浸漬、風乾、乾燥、焼成を行い、表1に示す性状の触媒Bを得た。

##### 【0028】例3 (異性化触媒)

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比6のSHYゼオライト粉末(平均粒子径3.5μm、粒子径6μm以下のものがゼオライト全粒子の87%)とアルミナ水和物を混練し、押出成形後、600℃で2時間焼成して、直径1/16インチの柱状成型物で、表1に示す性状の触媒C(ゼオライト/アルミナ質量比=20/80)を得た。  
40

##### 【0029】例4 (異性化触媒)

ナス型フラスコ中に、触媒C50.0gを投入し、そこへイオン交換水40.0gに炭酸コバルト5.51gとモリブドリン酸19.02gとオルトリン酸1.95gを溶解させた溶液を添加し、触媒Aの調製と同様の条件で浸漬、風乾、乾燥、焼成を行い、表1に示す性状の触媒Dを得た。

##### 【0030】例5 (異性化触媒)

ナス型フラスコ中に、触媒C50.0gを投入し、そこへイオン交換水40.0gに酢酸ニッケル10.82g  
50

とセリブドリン酸19.02gとオルトリン酸1.95gを溶解させた溶液を添加し、触媒Aの調製と同様の条件で浸漬、風乾、乾燥、焼成を行い、表1に示す性状の触媒Eを得た。

\*【表1の2】(異性化触媒)

【0031】

【表1の1】(脱硫触媒)

		触媒A	触媒B
元素分析値 (質量%)	CoO	3.0	0
	NiO	0	3.0
	MoO <sub>3</sub>	16.9	17.0
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.0	3.0
比表面積 m <sup>2</sup> /g		277	274
細孔容積 mL/g		0.54	0.54
平均細孔直径 Å		83	83
細孔分布		82	72

10

20

【0032】

\*

		触媒C	触媒D	触媒E
元素分析値 (質量%)	CoO	0	4.8	0
	NiO	0	0	5.0
	MoO <sub>3</sub>	0	21.1	21.0
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	2.8	3.0
比表面積 m <sup>2</sup> /g		422	294	290
細孔容積 mL/g		0.60	0.47	0.46
平均細孔直径 Å		67	77	77
細孔分布		—	82	75

【0033】実施例1

触媒A24mLと触媒C6mLを混合し高压流通式反応装置に充填して固定床式触媒層を形成し、表2に示す性状の原料油を用い、LHSV1.5h<sup>-1</sup>、水素分圧4.9MPa、水素/油比200L/Lの条件下、2950

0℃で15時間、続いて320℃で15時間、触媒の硫化処理を行った後、反応温度360℃、水素分圧4.9MPa、水素/油比200L/L、表3に示すLHSVの条件で処理を行った。結果を表3に示す。

【0034】実施例2

触媒 A 21 mL と触媒 D 9 mL を混合し反応装置に充填して触媒層を形成する以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

#### 【0035】実施例 3

触媒 A 21 mL と触媒 E 9 mL を混合し反応装置に充填して触媒層を形成する以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

#### 【0036】実施例 4

触媒 C 6 mL で前段触媒層を形成し、触媒 A 24 mL で後段触媒層を形成した高压流通式反応装置を用いる以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

#### 【0037】実施例 5

触媒 D 9 mL で前段触媒層を形成し、触媒 A 21 mL で後段触媒層を形成した高压流通式反応装置を用いる以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

#### 【0038】実施例 6

触媒 E 9 mL で前段触媒層を形成し、触媒 A 21 mL で後段触媒層を形成した高压流通式反応装置を用いる以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

#### 【0039】実施例 7

触媒 A 14.4 mL で 1 段目触媒層を形成し、触媒 C 6 mL で 2 段目触媒層を形成し、さらに触媒 A 9.6 mL で 3 段目触媒層を形成した高压流通式反応装置を用いる以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

#### 【0040】実施例 8

触媒 A 12.6 mL で 1 段目触媒層を形成し、触媒 D 9 mL で 2 段目触媒層を形成し、さらに触媒 A 8.4 mL で 3 段目触媒層を形成した高压流通式反応装置を用いる以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

#### 【0041】実施例 9

触媒 A 12.6 mL で 1 段目触媒層を形成し、触媒 E 9 mL で 2 段目触媒層を形成し、さらに触媒 A 8.4 mL で 3 段目触媒層を形成した高压流通式反応装置を用いる以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

#### 【0042】実施例 10

触媒 B 24 mL と触媒 C 6 mL を混合し反応装置に充填して触媒層を形成する以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

#### 【0043】実施例 11

触媒 B 21 mL と触媒 D 9 mL を混合し反応装置に充填して触媒層を形成する以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

#### 【0044】実施例 12

触媒 B 21 mL と触媒 E 9 mL を混合し反応装置に充填

して触媒層を形成する以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

#### 【0045】実施例 13

触媒 C 6 mL で前段触媒層を形成し、触媒 B 24 mL で後段触媒層を形成した高压流通式反応装置を用いる以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

#### 【0046】実施例 14

触媒 D 9 mL で前段触媒層を形成し、触媒 B 21 mL で後段触媒層を形成した高压流通式反応装置を用いる以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

#### 【0047】実施例 15

触媒 E 9 mL で前段触媒層を形成し、触媒 B 21 mL で後段触媒層を形成した高压流通式反応装置を用いる以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

#### 【0048】実施例 16

触媒 B 14.4 mL で 1 段目触媒層を形成し、触媒 C 6 mL で 2 段目触媒層を形成し、さらに触媒 B 9.6 mL で 3 段目触媒層を形成した高压流通式反応装置を用いる以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

#### 【0049】実施例 17

触媒 B 12.6 mL で 1 段目触媒層を形成し、触媒 D 9 mL で 2 段目触媒層を形成し、さらに触媒 B 8.4 mL で 3 段目触媒層を形成した高压流通式反応装置を用いる以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

#### 【0050】実施例 18

触媒 B 12.6 mL で 1 段目触媒層を形成し、触媒 E 9 mL で 2 段目触媒層を形成し、さらに触媒 B 8.4 mL で 3 段目触媒層を形成した高压流通式反応装置を用いる以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

#### 【0051】実施例 19

触媒 B 12.6 mL で 1 段目触媒層を形成し、触媒 D 9 mL で 2 段目触媒層を形成し、さらに触媒 A 8.4 mL で 3 段目触媒層を形成した高压流通式反応装置を用いる以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

#### 【0052】比較例 1

触媒 A 30 mL を反応装置に充填して触媒層を形成する以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3 に示す。

#### 【0053】比較例 2

触媒 B 30 mL を反応装置に充填して触媒層を形成する以外は実施例 1 と同様にして脱硫反応を行った。結果を表 3 に示す。

#### 【0054】比較例 3

触媒 C 30 mL を反応装置に充填して触媒層を形成する  
以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3  
に示す。

【0055】比較例 4

触媒 D 30 mL を反応装置に充填して触媒層を形成する  
以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3  
に示す。

【0056】比較例 5

触媒 E 30 mL を反応装置に充填して触媒層を形成する  
以外は実施例 1 と同様にして処理を行った。結果を表 3  
に示す。

【0057】比較例 6

触媒 A 15 mL と触媒 B 15 mL を混合し反応装置に充  
填して触媒層を形成する以外は実施例 1 と同様にして処  
理を行った。結果を表 3 に示す。

【0058】

【表 2】

(原料油の性状)

密度	0.86 g/cm <sup>3</sup>
硫黄分	1.4 mass %
蒸留性状	初留点 192℃ 50% 313℃ 終点 370℃

【0059】

【表 3 の 1】

(脱硫反応結果)

	触媒層	LHSV h <sup>-1</sup>	生成油硫黄分 ppm	相对脱 硫活性
実施例 1	触媒A + 触媒C	1.2	44	102
実施例 2	触媒A + 触媒D	1.5	48	121
実施例 3	触媒A + 触媒E	1.4	47	115
実施例 4	触媒C / 触媒A	1.2	45	101
実施例 5	触媒D / 触媒A	1.5	50	119
実施例 6	触媒E / 触媒A	1.4	48	114
実施例 7	触媒A / 触媒C / 触媒A	1.2	44	102
実施例 8	触媒A / 触媒D / 触媒A	1.5	49	120
実施例 9	触媒A / 触媒E / 触媒A	1.4	47	115
比較例 1	触媒A	1.5	69	100
比較例 3	触媒C	1.5	14000	1以下
比較例 4	触媒D	1.5	103	80
比較例 5	触媒E	1.5	149	66
比較例 6	触媒A + 触媒B	1.5	111	77

【0060】

【表3の2】



## (脱硫反応結果)

	触媒層	LHSV h <sup>-1</sup>	生成油硫黄分 ppm	相対 脱硫活性
実施例 10	触媒 B + 触媒 C	0.7	48	102
実施例 11	触媒 B + 触媒 D	1.0	45	151
実施例 12	触媒 B + 触媒 E	0.9	46	135
実施例 13	触媒 C / 触媒 B	0.7	49	101
実施例 14	触媒 D / 触媒 B	1.0	46	149
実施例 15	触媒 E / 触媒 B	0.9	47	133
実施例 16	触媒 B / 触媒 C / 触媒 B	0.7	49	101
実施例 17	触媒 B / 触媒 D / 触媒 B	1.0	45	151
実施例 18	触媒 B / 触媒 E / 触媒 B	0.9	47	133
実施例 19	触媒 B / 触媒 D / 触媒 A	1.2	46	179
比較例 2	触媒 B	1.5	201	100

【0061】表3中の相対脱硫活性は、表3の1では比較例1の反応速度を100としたときの反応速度の相対値、表3の2では比較例2の反応速度を100としたときの反応速度の相対値であり、反応速度は、以下の式で計算される。

【0062】

【数2】反応速度 =  $\{1 / (\sqrt{\text{生成油 S 濃度}}) - 1 / (\sqrt{\text{原料油 S 濃度}})\} \times \text{LHSV}$

【0063】表3から明らかなように、脱硫触媒（触媒 A 及び触媒 B）と異性化触媒（触媒 C～E）を組み合わせ\*

\*せた場合、各触媒を単独で用いる場合と比較して脱硫活性が向上していることが判る。また、比較例6のように、脱硫触媒同士を組合せても脱硫活性の向上効果は得られないことも明らかである。

【0064】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の方法によれば、軽油留分に含まれる難脱硫性硫黄化合物をも実用的に除去することができ、硫黄分 50 ppm 以下の軽油を効率良く得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C10G 45/12  
45/52

識別記号

F I

C10G 45/12  
45/52

テーマコード (参考)

Z

(10)特開 2001-62301 (P2001-62301A)

(72)発明者 藤川 貴志

埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ  
スモ総合研究所研究開発センター内

Fターム(参考) 4G069 AA03 BA01A BA01B BA02A  
BA02B BA04A BA04B BA05A  
BA05B BA07A BA07B BB04A  
BB04B BC59A BC59B BC67A  
BC67B BC68A BC68B BD02A  
BD02B BD03A BD03B BD07A  
BD07B CC02 EC03X EC03Y  
EC07X EC07Y EC08X EC08Y  
EC14X EC14Y EC15X EC15Y  
4H029 CA00 DA00

## アルミナ担持 NiMo 触媒における P 添加効果の解明

(コスモ石油) ○神戸 英樹・辻 浩二・矢崎 賢三

萩原 和彦・海老原 猛・藤川 貴志

## 1. 緒言

水素化脱硫(HDS)触媒において活性金属である Mo および Ni(Co) の他、P を添加すると脱硫活性、脱窒素活性等、触媒性能が向上することが知られている。P 添加が触媒活性に及ぼす要因として、活性金属の分散性向上などが報告されている<sup>1)</sup>が、今だ明らかになっていない点も多い。そこで本研究ではアルミナを担体とし、異なる方法で P を添加した NiMoP 触媒を調製し、P 添加および P 添加方法の違いが 4,6-ジメチルジベンゾチオフェン(4,6-DMDBT)の脱硫活性および触媒表面構造に及ぼす影響について検討した。

## 2. 実験

## 2-1. 触媒調製

NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒 (NiO:4mass%, MoO<sub>3</sub>:16mass%) および P 添加方法の異なる 3 種の NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒 (NiO:4mass%, MoO<sub>3</sub>:16mass%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:3mass%) を含浸法にて調製し、検討試料とした。各触媒の調製法(含浸順序)を表 1 に示す。

表 1 検討試料

触媒	調製法(含浸順序)
Cat.A	逐次含浸法 (Mo→Ni)
Cat.B	同時含浸法 (Ni,Mo,P)
Cat.C	逐次含浸法 (P→Mo→Ni)
Cat.D	逐次含浸法 (Mo→Ni→P)

## 2-2. 脱硫活性評価

固定床流通式反応装置を用い、H<sub>2</sub>S(5vol.%) / H<sub>2</sub> で触媒を硫化した後、4,6-DMDBT(0.4mass%) / デカヒドロナフタレンの HDS 反応を水素分圧:4.9MPa、WHSV:10/h、温度:210~270℃、水素/原料比:700L(normal)/L の条件で行った。生成物の分析には、X線硫黄分析計および GC-AED を用いた。

## 2-3. 表面構造解析

硫化処理を施した触媒について TEM および XPS 分析を、未硫化触媒について XPS および固

体 NMR(<sup>31</sup>P-MASNMR, <sup>27</sup>Al-MASNMR) 分析を行い、触媒の表面構造について解析した。

## 3. 結果および考察

## 3-1. 脱硫活性

各触媒における各反応温度での 4,6-DMDBT の脱硫率を図 1 に示す。脱硫活性は Cat.B>Cat.C>Cat.A>Cat.D の順であり、NiMo 触媒における P 添加は添加方法により正負両方の効果を有することがわかった。

また 4,6-DMDBT の HDS 反応における活性化エネルギーは、何れの触媒を用いても 113±8kJ/mol であり、触媒間で大きな差は無かった。

反応生成物の分析を行った結果、主生成物は 3,3'-ジメチルシクロヘキシルベンゼン(3,3'-DMCHB)であり、その他に 3,3'-ジメチルビフェニル(3,3'-DMBP)および 3,3'-ジメチルビシクロヘキシル(3,3'-DMBCH)の生成が確認できた。これら生成物の選択性は反応温度に依存し、触媒による差がほとんど認められなかった。

以上のことから NiMo 触媒における P 添加の有無、さらに添加方法は脱硫活性に影響を及ぼすが、4,6-DMDBT の反応機構には影響を与えないと考えられる。

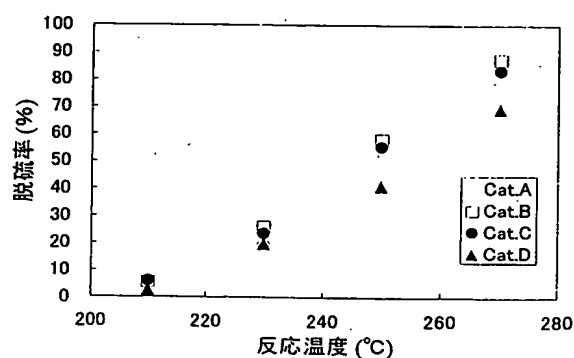


図 1 各触媒の脱硫活性

### 3-2. 表面構造解析

HDS 反応において活性種として考えられる  $\text{MoS}_2$  を TEM にて観察し、 $\text{MoS}_2$  結晶の平均積層数を求めた。結果を表 2 に示す。高脱硫活性を示した Cat.B および Cat.C は他の触媒に比べ、 $\text{MoS}_2$  結晶の積層化が進行していることがわかった。

表 2  $\text{MoS}_2$  結晶の平均積層数

	Cat.A	Cat.B	Cat.C	Cat.D
積層数	1.8	2.8	2.6	2.1

活性金属の硫化状態を詳細に検討するため、XPS を用いて各元素(Mo, Ni, P, Al, S)の化学状態および表面濃度を解析した。得られた  $\text{Mo}3d$ 、 $\text{Ni}2p$  光電子スペクトルを Patterson ら<sup>2)</sup>の手法により波形分離を行い、Mo 硫化物、Ni 硫化物の割合を求めた。そして Mo、Ni がモル換算で全て  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{NiS}$  となった場合を 100%とし、各触媒における硫化度を算出した。結果を  $\text{Al}2p$ 、 $\text{S}2p$  光電子スペクトルの半定量値から求めた S 表面濃度(S/Al)と併せて表 3 に示す。表より活性金属(Ni、Mo)を担持する前の P 添加(Cat.C)は P 無添加触媒(Cat.A)と比べ、触媒の硫化を促進させ、Ni、Mo、P の同時含浸(Cat.B)はさらに硫化を促進させた。一方、活性金属担持後の P 添加(Cat.D)は触媒の硫化を阻害した。S 表面濃度においても同様な傾向を示し、これらの結果を支持した。

表 3 XPS 結果

	S/Al	Mo硫化度	Ni硫化度	触媒硫化度
Cat.A	13.7	85	76	82
Cat.B	15.6	88	81	86
Cat.C	14.7	88	79	85
Cat.D	13.0	85	73	81

硫化度単位: %

$\text{MoS}_2$  結晶において単層の  $\text{MoS}_2$  はアルミナ表面との相互作用が強く、Mo-O-Al 結合が生じるのに対し、積層化した  $\text{MoS}_2$  はより完全な硫化物構造を形成すると考えられている。 $\text{MoS}_2$  が積層化していた Cat.B、Cat.C は触媒硫化度が高かったことから、硫化過程において、Mo が積層化することでアルミナと Mo の相互作用が弱まり、硫化が進行することが示唆された。その結果、脱硫活性が向上したものと考えられる。

次に P 添加方法が触媒表面における P の分散状態、Al の配位状態に及ぼす影響を検討するため  $^{31}\text{P}$ -MASNMR、 $^{27}\text{Al}$ -MASNMR 解析を行った。図 2 に  $^{31}\text{P}$ -MASNMR スペクトルを示す。Cat.B ではピークトップの化学シフトが約-15ppm だったのに対し、他の触媒は約-21ppm であり、約-6ppm シフト(約 6ppm 減少)した。P の縮合度が高くなるに従い、 $^{31}\text{P}$  化学シフトが減少することから<sup>3)</sup>、Cat.B は他の触媒に比べて P の縮合度が低い、すなわち P を活性金属と同時に含浸した触媒は触媒表面における P の分散性が高いことが示唆された。

また  $^{31}\text{P}$ -MASNMR スペクトル、 $^{27}\text{Al}$ -MASNMR スペクトル、何れにおいても  $\text{AlPO}_4$  に帰属するピークは現れず、Al の配位状態は P 添加方法により変化しないことがわかった。

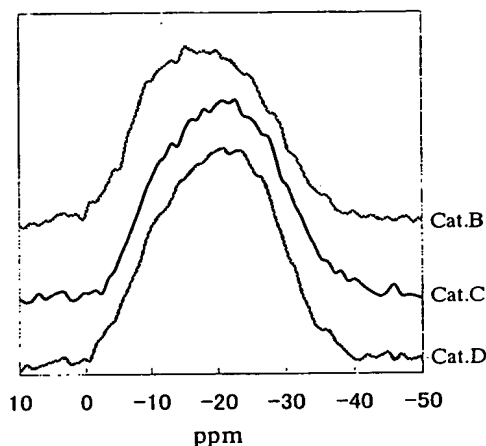


図 2  $^{31}\text{P}$ -MASNMR スペクトル

### 4. まとめ

4,6-DMDBT の HDS 反応において NiMo 触媒における P 添加は添加方法により、正負両方の効果を有した。これは P 添加方法が活性点の構造( $\text{MoS}_2$  結晶の積層化)、活性金属の硫化度および触媒表面の P 分散状態に影響を及ぼすことに起因すると考えられる。

- 1) R. Prins, et al., *J. Catal.*, 128, 559 (1991)
- 2) T. A. Patterson, *J. Phys. Chem.*, 80, 1700 (1976)
- 3) E. C. Decanio, et al., *J. Catal.*, 132, 498 (1991)

## 高山大会

(特別講演 招待講演 パネルディスカッション)  
第32回石油・石油化学討論会

発行年月日 平成14年10月11日発行

編 集 社団法人 石 油 学 会

発 行 者 廣 谷 修

発 行 所 社団法人 石 油 学 会

〒102-0093 東京都千代田区平河町1-3-14  
コスモ平河町ビル  
電話 03-3221-7301(代)

印 刷 所 株式会社 平河工業社

〒173-0026 東京都板橋区中丸町30-3  
電話 03-3530-9611

価 格 4,200円(送料別)

禁無断転載・無断コピー